Über

Azammoniumverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALFRED RAILLARD

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1897.

Über

Azammoniumverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

ALFRED RAILLARD

aus Basel.

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser

1897.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0054

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

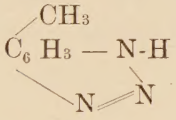
Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für organische Chemie an der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor R. Nietzki, für die Ratschläge, die er mir im Laufe der Arbeit erteilte, meinen besten Dank auszusprechen.

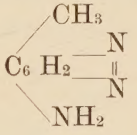
Einleitung.

Im Jahre 1867 hat A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroorthophenylendiamin eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_4N_4O_2$ erhalten, welche ihrem Verhalten nach nicht zu den Diazoverbindungen gezählt werden darf. Ladenburg[2]) fand nun die Thatsache, dass es nur die Orthodiamine sind, welche sich gegen salpetrige Säure verhalten, wie das eben erwähnte Hofmann'sche Nitrophenylendiamin. Ladenburg giebt dem aus Paratoluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) und salpetriger Säure erhaltenen Körper den Namen Amidoazotoluylen. Dasselbe stellt eine schwache Base vor, die in verdünnten Säuren ziemlich leicht löslich ist, deren Salze aber durch Wasser leicht zerlegt werden. Zur Veranschaulichung der Constitution dieses Körpers stellt er die 2 Formeln auf:

I



II



Gegen Formel I aber scheint ihm die grosse Beständigkeit des Körpers zu sprechen, während er Formel II, als die, den Eigenschaften mehr entsprechende, acceptiert.

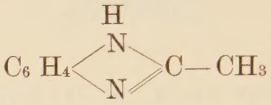
Ladenburg[3]) fand noch weitere solche innere Condensationsvorgänge in der Reihe der Orthoderivate, die in der Meta- und Parareihe keine Analoga haben. Als

[1]) Liebig's Annalen 115, 249.

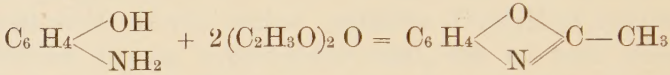
[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 9, 219.

[3]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 9, 1524.

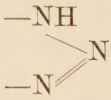
solche sind zu erwähnen die Condensation von o-Phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid zu Äthenylphenylendiamin:



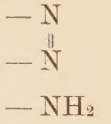
und o-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid zu Äthenylamidophenol:



Peter Griess[1]), der sich ebenfalls mit diesen Einwirkungsprodukten von salpetriger Säure auf Orthodiamine beschäftigte, führte für sie den Namen Azimide ein, und nennt deshalb das erste, von Hofmann dargestellte: Nitroazimidobenzol. Er glaubt aber für die Azimide eine neue Constitutionsformel aufstellen zu müssen, da die von Ladenburg aufgestellte und von Kékulé[2]) angenommene Formel:

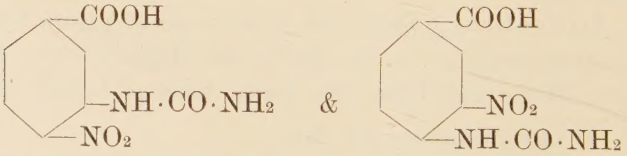


sowie die Ladenburg'sche Formel:



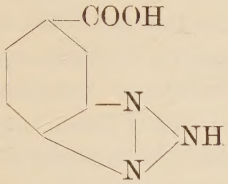
die Thatsachen seiner Untersuchungen nicht zu erklären vermögen.

Er behandelt zwei isomere Nitrouramidobenzoësäuren mit Kalilauge

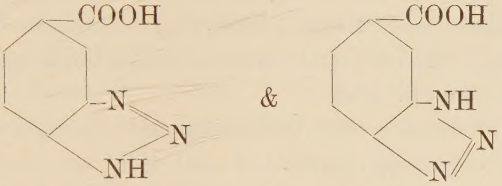


[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 15, 1878.
[2]) Kékulé, Lehrbuch d. organ. Chemie.

Aus beiden erhält er unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung dasselbe Azimid, was er sich nur erklären kann unter Annahme der Bildung eines Körpers von folgender Zusammensetzung:

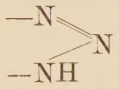


Nach Kékulé müssten zwei isomere Azimide enstanden sein:

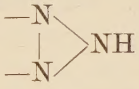


und nach Ladenburg wäre das Auftreten einer Azimidobenzoësäure überhaupt nicht möglich.

Zinke und Campbell[1]) thun dar, dass wir zur Annahme von Azimiden und Pseudoazimiden berechtigt seien. Für erstere nehmen sie die Kékulé'sche Azimidformel an und für letztere die Griess'sche Formel:



Azimide



Pseudoazimide

Gäbe es nur einerlei Azimide, so müsste aus α-Amido-β-naphtylphenylamin

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2 & (\alpha)\\ NH\cdot C_6H_5 & (\beta)\end{cases}$$

durch Behandeln mit salpetriger Säure, sowie aus Benzolazo-β-naphtylamin

[1]) Liebig's Annalen 255, 339 (Ber. 23, Ref. 105).

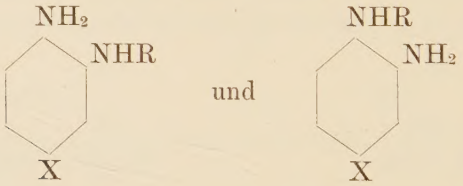
$$C_{10}H_6\begin{cases}\text{—}NH_2 & (\beta)\\ \text{—}N{=}N\,C_6H_5 & (\alpha)\end{cases}$$

durch Oxydation ein und dasselbe Azimid entstehen. Dies ist aber nicht der Fall; denn aus dem o-Amido-β-naphtylphenylamin entsteht mit Nitrit ein tertiäres Azimid, welches von dem isomeren Oxydationsprodukt aus Benzolazo-β-naphtylamin durchaus verschieden ist. Ersteres addiert Jodalkyl und liefert dabei eine Azammoniumverbindung, während das letztere mit Jodalkyl sich nicht verbindet.

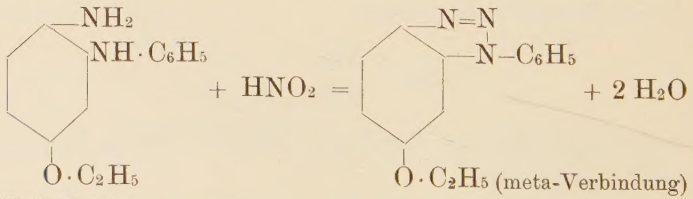
Bei den ersteren, den Azimiden, z. B. im Azimidotoluol ist der Imidwasserstoff austauschbar gegen Metalle, Säureradikale und Alkyle. Sie sind secundäre Basen, die tertiäre Basen und Ammoniumverbindungen zu liefern im Stande sind.

Die letzteren — die Pseudoazimide — zeigen keinen basischen Charakter, verhalten sich nicht wie secundäre Basen und entstehen durch Oxydation der o-Amidoazokörper.

Dass nun den Azimiden die Kékulé'sche Formel zukommt, haben Zinke und Helmert[1]) bewiesen, indem sie aus Verbindungen vom Typus

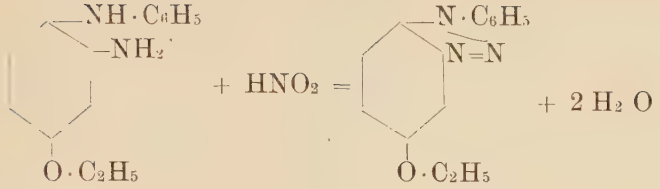


zwei verschiedene Azimidoderivate erhalten haben:



[1]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 91 (Ber. 29, Ref. 387).

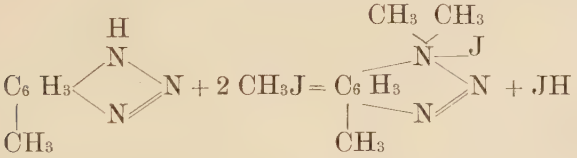
und



(para-Verbindung)

Die meta-Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 108° und ihr Jodmethyladditionsprodukt einen solchen von 177°, während die para-Verbindung bei 211° schmilzt.

Die Azimide sind nun im Stande, wie schon erwähnt, quaternäre Verbindungen zu liefern, indem sie Halogenalkyl einfach addieren. Zinke und Lawson[1]) haben zuerst ein solches Additionsprodukt erhalten aus Azimidotoluol mit Jodmethyl nach der Gleichung:



und demselben den Namen Dimethylazammoniumjodid beigelegt.

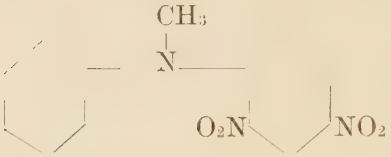
In vorliegender Arbeit sollen nun neue Körper von der Constitution dieser Azammoniumverbindungen zur Besprechung gelangen, die zwar nicht aus Azimiden durch nachträgliche Addition entstanden sind, sondern sich aus substituierten Orthodiaminen direkt durch Behandlung mit salpetriger Säure gebildet haben.

Bevor ich dazu übergehe, sei noch in Kürze die Darstellungsweise des Dinitromethyldiphenylamins erwähnt.

---

[1]) Liebig's Annalen 240, 110 (Ber. 20, Ref. 568).

Dinitromethyldiphenylamin.



Im Jahre 1882 stellte Leymann[1]) dieses Produkt zum ersten mal dar, indem er zwei Moleküle Dimethylanilin mit einem Molekül des Clemm'schen Dinitrochlorbenzols ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) unter Zusatz von etwas Chlorzink erhitzt. Dasselbe Produkt erhielt er auch durch Erwärmen von zwei Molekülen Monomethylanilin mit einem Molekül Dinitrochlorbenzol unter Zusatz von Chlorzink.

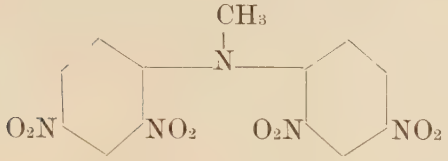
Um ein zu starkes Erhitzen und dadurch die Gefahr des Verkohlens des ganzen Reaktionsgemisches zu vermeiden, wie es bei oben angegebenen Mengenverhältnissen leicht geschieht, wandte ich die Base in grossem Überschuss an.

50 gr Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) werden in 100 gr. Monomethylanilin (4 Mol) gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr einer Stunde fangen an Krystalle von Dinitromethyldiphenylamin sich auszuscheiden und nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist das Ganze zu einem dünnen Krystallbrei erstarrt. Denselben giesst man unter Rühren in verdünnte Salzsäure zur Aufnahme des unverbrauchten Monomethylanilins und zur völligen Ausscheidung des Condensationsproduktes. Durch Absaugen wird letzteres von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gut ausgewaschen. Auf diese Weise erhält man ein reines Produkt in beinahe theoretischer Ausbeute.

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 15, 1235.

Tetranitromethyldiphenylamin.



20 gr Dinitromethyldiphenylamin werden in 120 ccm Eisessig suspendiert und 28 gr rauchende Salpetersäure unter fortwährendem Schütteln nicht zu rasch eingetragen. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf 40—50° und der Dinitrokörper geht vollständig in Lösung. Während des Erkaltens scheiden sich aus der dunkel gefärbten Lösung schöne hellgelbe blättrige Krystalle aus. Nach vollständiger Abkühlung wird die Mutterlauge von den Krystallen abgesaugt und diese mit Alkohol ausgewaschen. Dieser neue Nitrokörper ist in heissem Eisessig leicht und in Alkohol, auch in der Hitze, ziemlich schwer löslich. Zur Analyse wurde der Körper dreimal aus Eisessig und einmal aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er sich in schönen glänzenden, goldgelben Blättern vom Schmelzpunkte 210° abscheidet.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz wies auf einen Tetranitrokörper und bestätigte die Formel $C_{13}H_9N_5O_8$

I 0,2730 gr Substanz gaben 0,4340 gr Kohlensäure und 0,0686 gr. Wasser.

II 0,1795 gr Substanz gaben 30,2 ccm Stickstoff bei 13° und 740 mm Druck.

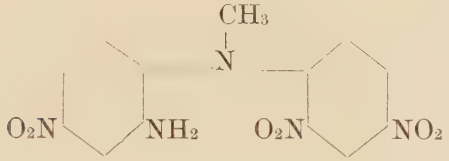
Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 42,98 %	43,34 %	—
H = 2,48 %	2,77 %	—
N = 19,28 %	—	19,64 %
O = 35,26 %	—	—

Die Ausbeute an Tetranitrokörper betrug 80% der theoretischen. Aus der Mutterlauge versuchte ich durch Zusatz von Wasser noch mehr dieses Körpers abzuscheiden. Aus der dadurch ausgefällten schmierigen Masse, war aber trotz verschiedentlichen Krystallisationsversuchen und mehrmaligem Kochen mit Tierkohle ein reines Produkt nicht zu erhalten.

Der Eintritt der neuen Nitrogruppen darf wohl nach den bisherigen Erfahrungen in der oben angedeuteten Weise angenommen werden.

Partielle Reduktionen des Tetranitro-methyl-diphenylamins.

A. Monamidotrinitromethyldiphenylamin.



Das Tetranitromethyldiphenylamin lässt sich mittelst Schwefelammonium partiell reducieren und zwar sind, je nach den Bedingungen, unter denen man den Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Flüssigkeit einleitet, zwei verschiedene partielle Reduktionsprodukte erhältlich.

Lässt man durch das Gemisch von 40 gr Tetranitromethyldiphenylamin, 240 ccm Alkohol und 160 ccm wässrigen Ammoniaks einen schwachen Schwefelwasserstoffstrom gehen, so reagiert das Schwefelammonium, welches stets nur in geringen Mengen vorhanden ist nur schwach auf den Nitrokörper und vermag, da eine Wärmeentwicklung nur in geringem Maasse stattfindet, von den vier Nitrogruppen nur eine zu reducieren. Der Reduktionskörper scheidet sich zum grössten Teil sofort aus. Nach zwei bis dreistündigem Einleiten des Schwefelwasserstoffs ist die Reaktion beendigt. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert, der gelblichbraune krystalline Rückstand wird mit Alkohol ausgewaschen und hierauf mit concentrierter heisser Salzsäure extrahiert, in welcher das partielle Reduktionsprodukt im Gegensatz zum Tetranitrokörper löslich ist. Ein Zusatz von Wasser bringt das Monamidotrinitromethyldiphenylamin wieder zur Abscheidung. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig kann der Körper analysenrein erhalten werden.

Das Monamidotrinitromethyldiphenylamin ist in kaltem Eisessig schwer, in heissem leicht löslich, in Alko-

hol sehr schwer und in Aceton sehr leicht löslich. Aus verdünntem Aceton krystallisiert er in markasitähnlichen gelben Krystallen, während die aus Eisessig erhaltenen Krystalle nadelförmig sind.

Der Körper schmilzt ungefähr bei 190° unter Zersetzung.

Die Analyse stimmte auf die Bruttoformel $C_{13}H_{11}N_5O_6$ = 330

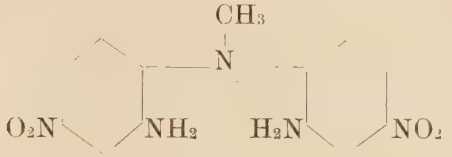
I 0,1721 gr Substanz gaben 0,2956 gr Kohlensäure und 0,0599 gr Wasser

II 0,1922 gr Substanz gaben 36,2 ccm Stickstoff bei 20° und 742 mm Druck.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 46,85 %	46,84 %	—
H = 3,30 %	3,86 %	—
N = 21,02 %	—	21,40 %
O = 28,83 %	—	—

Dass eine Nitrogruppe, die zum Brückenstickstoff in Orthostelle steht, zu einer Amidogruppe reduciert worden ist, beweisen die weiter unten zu beschreibenden Einwirkungsprodukte von salpetriger Säure und Essigsäureanhydrid auf dieses Monamidotrinitromethyldiphenylamin.

B. Diamidodinitromethyldiphenylamin.



Werden Tetranitromethyldiphenylamin, Alkohol und Ammoniak in denselben Mengenverhältnissen (40 gr Tetranitrokörper, 160 ccm Ammoniak und 240 ccm Alkohol) angewendet, wie zur Darstellung des eben beschriebenen Körpers, dagegen Schwefelwasserstoff in starkem Strome durchgeleitet, so färbt sich die ganze Masse bald dunkelbraun-rot und erwärmt sich schliesslich so stark, dass nach cirka einer halben Stunde der Kolbeninhalt ins Sieden gerät. Alsdann ist aber auch sämtlicher Tetranitrokörper in Lösung gegangen und die Reaktion ist beendet. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das partielle Reduktionsprodukt in schönen braunroten, buschelig angeordneten Nadeln aus.

Dieselben sind in concentrierter Salzsäure ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich. In heissem Eisessig löst sich dieser Körper etwas leichter als der Monamidotrinitrokörper. Nach viermaliger Krystallisation aus Eisessig wurde die Substanz zur Analyse verwendet. Dieselbe weist entschieden auf ein Diamidodinitromethyldiphenylamin von der Bruttoformel $C_{13}H_{13}N_5O_4 = 303$.

I 0,1746 gr Substanz gaben 0,3284 gr Kohlensäure und 0,0776 gr Wasser

II 0,2403 gr Substanz gaben 49,8 ccm Stickstoff bei 25° und 738 mm Druck.

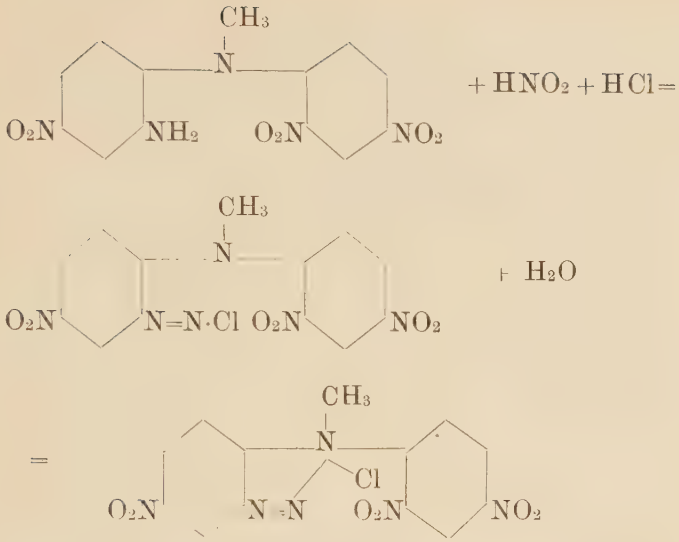
Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 51,48 %	51,29 %	—
H = 4,29 %	4,88 %	—
N = 23,10 %	—	23,12 %
O = 21,12 %	—	—

Die noch zu besprechende innere Condensation des Diamidodinitromethyldiphenylamins zwingt zur Annahme, dass die beiden Amidogruppen in Orthostelle zum Brückenstickstoff stehen.

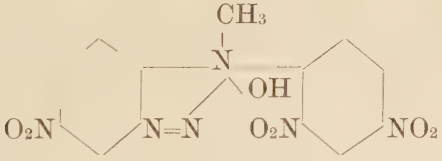
Einwirkung von salpetriger Säure auf Monamidotrinitromethyldiphenylamin.

Wird in die salzsaure Lösung von Monamidotrinitromethyldiphenylamin eine Lösung von Natriumnitrit eingetragen, so fällt sofort ein schwefelgelber krystalliner Körper aus, und zwar so lange, bis salpetrige Säure im Überschuss vorhanden ist. Nachdem dieser Körper von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde er mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert. Es geschah dies in der Weise, dass jedesmal zur heissen Eisessiglösung so lange Wasser hinzugegeben wurde, bis das Auftreten einer schwachen Trübung bemerkbar wurde. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der Körper in gelben Nadeln aus.

In Aceton ist der Körper leicht, in Alkohol schwer löslich. Eine alkalische β-Naphtollösung reagiert nicht mit dem Körper. Er ist deshalb kein Diazokörper. Weder Alkalien noch mineralische Säuren vermögen auf ihn einzuwirken. Deshalb wurde ich zu der Annahme geführt, dass jedenfalls im angewandten Monamidotrinitromethyldiphenylamin die Amidogruppe in Orthostelle zum Brückenstickstoff stehe, und dass hier eine Condensation nach Art der Azimide stattgefunden habe. Da nun am Brückenstickstoff die dritte Valenz nicht durch das leicht ersetzbare Wasserstoffatom, sondern durch die Methylgruppe ausgeglichen ist, so muss angenommen werden, dass entweder das Chloratom eines intermediär aufgetretenen Diazokörpers mit der Methylgruppe als Methylchlorid ausgetreten ist. Wahrscheinlicher erschien aber das Auftreten eines Azammoniumkörpers, wie dies nachstehendes Schema veranschaulichen möge:



Nun aber erwies eine qualitative Untersuchung auf Chlor die völlige Abwesenheit desselben. Es bleibt nun nur noch die Annahme möglich, dass am Ammoniumstickstoff sich nicht Chlor, sondern eine Hydroxylgruppe angelagert hat und dem Körper käme die Constitutionsformel



zu.

Ein Körper mit der Anwesenheit einer freien Azammoniumgruppe sollte aber basische Eigenschaften besitzen. Die drei sauren Nitrogruppen aber, welche zugleich vorhanden sind, vermögen den neutralen Charakter des Körpers genügend zu erklären.

Die Elementaranalyse bestätigt denn auch wirklich die Bruttoformel $C_{13}\ H_{10}\ N_6\ O_7 = 362$ dieses Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyds

I 0,2070 gr Substanz gaben 0,3279 gr Kohlensäure und 0,0610 gr Wasser

II 0,2728 gr Substanz gaben 0,4314 gr Kohlensäure und 0,0784 gr Wasser

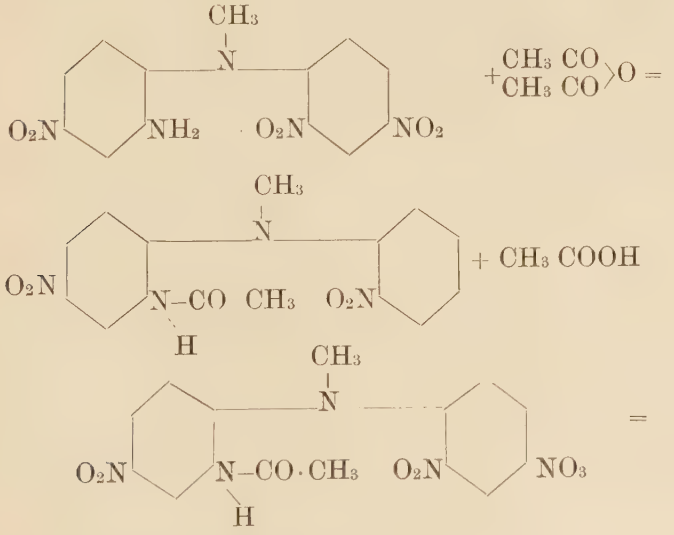
III 0,2069 gr Substanz gaben 42,6 ccm Stickstoff bei 21° und 737 mm Druck.

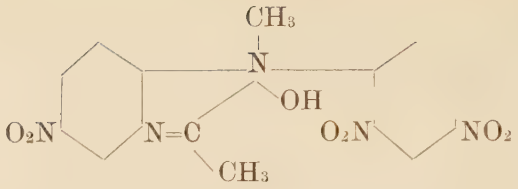
Berechnet	Gefunden		
	I	II	III
C = 43,09 %	43,20 %	43,14 %	—
H = 2,76 %	3,27 %	3,19 %	—
N = 23,20 %	—	—	23,29 %
O = 30,94 %	—	—	—

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monamidotrinitromethyldiphenylamin.

10 gr Monamidotrinitromethyldiphenylamin werden in 40 gr Essigsäureanhydrid gelöst und auf dem Drahtnetz erhitzt. Während 10 Minuten wird die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Alsdann ist die Acetylierung beendet. Während des Siedens ist ein Farbenumschlag vom Braunen ins Gelblich-grüne zu beobachten. Nach dem Erkalten wird die Lösung in 50procentige Schwefelsäure gegossen und das Ganze zur völligen Zersetzung des Essigsäureanhydrid, sowie zur Bildung einer Äthenylbase während einer Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Durch weiteres Verdünnen mit Wasser und nach Erkalten der Lösung scheidet sich ein gelber Körper ab, der aus Eisessig in goldgelben glänzenden Prismen krystallisiert. Dieselben haben einen Schmelzpunkt von 264°.

Die Constitution des Körpers scheint nach Art seiner Bildung folgendem Schema entsprechend:





Die Analyse ergab für $C_{15}H_{13}N_5O_7$=375

I 0,2182 gr Substanz gaben 0,3820 gr Kohlensäure und 0,0716 gr Wasser

II 0,1895 gr Substanz gaben 31,4 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck

Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 48,00 %	47,75 %	—
H = 3,47 %	3,64 %	—
N = 18,67 %	—	19,26 %
O = 29,86 %	—	—

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidodinitromethyldiphenylamin.

Diamidodinitromethyldiphenylamin verhält sich gegen salpetrige Säure ganz ähnlich wie Monamidotrinitromethyldiphenylamin.

Wird in die salzsaure Lösung des Diamidokörpers salpetrigsaures Natron eingetragen, so scheidet sich sofort ein gelblich-weisser Körper ab; und zwar entsteht der Körper so gut, ob die, nur einer Amidogruppe entsprechende Menge Nitrits zugeführt wird, oder die doppelte Quantität, welche beide Amidogruppen zu zersetzen im Stande ist. In ersterem Fall erhält man eben einfach nur die halbe Ausbeute, gegenüber dem letzteren Verfahren.

Das entstandene Produkt besitzt beinahe dieselben Eigenschaften, wie das oben besprochene Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd. Aus Eisessig lässt es sich gut umkrystallisieren und ist auf diese Weise in gelblich-weissen Nadeln, die zu Büscheln angeordnet sind erhältlich. Mit β-Naphtol vermag es nicht zu reagieren. Gegen Säuren und Alkalien ist der neue Körper ebenfalls stabil und im Molekül ist auch kein Chlor enthalten. Es liegt also offenbar auch hier kein Diazokörper vor.

Der mehrmals aus Eisessig krystallisierte Körper wurde bei 120° zum constanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen. Sie ergab die Bruttoformel $C_{13}H_9N_7O_5 = 343$.

I 0,1960 gr Substanz gaben 0,3280 gr Kohlensäure und 0,0536 gr Wasser

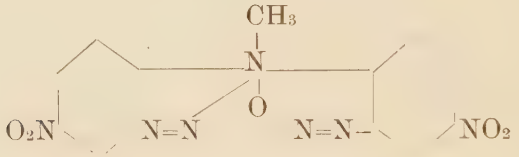
II 0,2053 gr Substanz gaben 0,3432 gr Kohlensäure und 0,0528 gr Wasser

III 0,2087 gr Substanz gaben 52,6 ccm Stickstoff bei 21° und 739 mm Druck

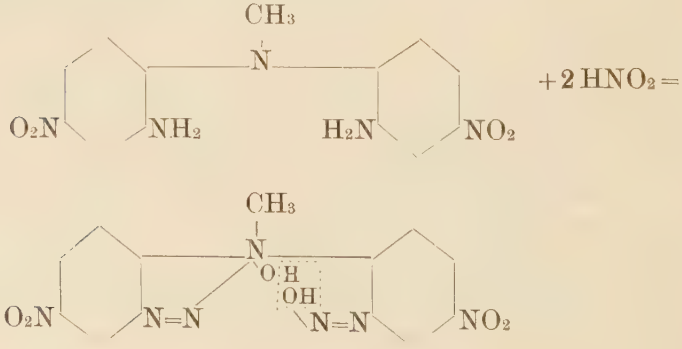
IV 0,2090 gr Substanz gaben 52,6 ccm Stickstoff bei 20° und 738 mm Druck

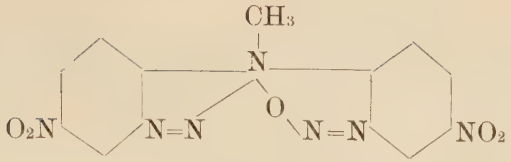
Berechnet		Gefunden		
für $C_{13}H_9N_7O_5$ = 343	I	II	III	IV
C = 45,48%	45,64	45,59	—	—
H = 2,62%	3,04	2,85	—	—
N = 28,57%	—	—	28,58	28,60
O = 23,32%	—	—	—	—

Bei der Darstellung dieses Körpers hat wohl auch wieder innere Condensation unter Ringbildung stattgefunden. Die Constitutionsformel:



welche ich für den Körper annehme, und die auf die empirische Formel $C_{13}H_9N_7O_5$ stimmt, erklärt sich nur unter der Annahme, dass im Diamidodinitromethyldiphenylamin die beiden Amidogruppen in Orthostelle zum Brückenstickstoff stehen, und dass sich ferner durch Behandlung mit salpetriger Säure ein Zwischenprodukt gebildet hat, ähnlich dem oben besprochenen Azammoniumhydroxyd, bei dem sich aber durch momentane Anhydrisation ein zweiter Ring gebildet hat. — Die folgenden Gleichungen mögen die Reaktionen veranschaulichen:



= 

Wenn die Condensation wirklich auf diese Weise erfolgt, so muss dieses Diazoazammonium auch aus dem Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd entstehen. Zu diesem Ende unterwarf ich dasselbe der partiellen Reduktion.

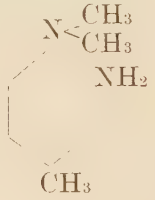
5 gr des Trinitroazammoniumhydroxyds werden in 20 ccm Alkohol und 10 ccm wässrigen Ammoniaks suspendiert und ein mässig starker Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die ganze Masse bräunt sich und erwärmt sich ziemlich stark. Nach einer halben Stunde ist sämtlicher Trinitrokörper in Lösung gegangen. Beim Erkalten derselben scheidet sich das partielle Reduktionsprodukt in schuppenförmigen Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gut ausgewaschen. Das so erhaltene Material wurde in conc. Salzsäure gelöst und Natriumnitrit zugegeben. Sofort schied sich das erwartete Produkt aus; denn dasselbe Aussehen, dieselben Eigenschaften und eine Stickstoffbestimmung erwiesen die Identität dieses Körpers mit dem direkt aus Diamidodinitromethyldiphenylamin und salpetriger Säure erhaltenen Produkte.

Die Analyse ergab, berechnet für $C_{13} H_9 N_7 O_5$: 0,1690 gr Substanz gaben 40,9 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm Druck.

Berechnet	Gefunden
N = 28,57 %	28,25 %

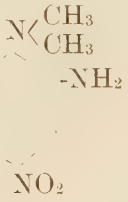
Versuche, aus substituierten Orthodiaminen, bei denen die beiden Wasserstoffatome einer Amidogruppe durch aliphatische Reste vertreten sind, zu Azammoniumbasen zu gelangen, zeigten, dass dieselben nicht fähig sind solche Körper zu bilden

Die salzsaure Lösung des m-Amidodimethyl-p-toluidins[1])



versetzte ich in der Kälte mit der entsprechenden Menge Natriumnitrit. Das erhaltene und in Lösung gebliebene Produkt erwies sich aber als gewöhnlicher Diazokörper, indem er sich mit alkalischer β-Naphtollösung zu einem roten Farbstoff kuppelte.

Paul Schröter[2]) führte einen analogen Versuch aus mit p-Nitro-orthoamidodimethylanilin



erhielt aber durch Behandeln mit salpetriger Säure ebenfalls ein Diazoprodukt und keine Azammoniumbase.

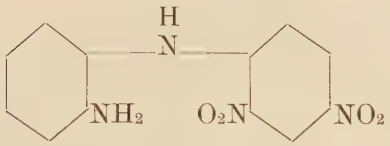
---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 28, 3041.

[2]) Mündliche Mitteilung.

Orthophenylendiamin und Dinitrochlorbenzol.

Dinitromonamidodiphenylamin.



In 100 ccm Alkokol werden 10 gr (1 Mol.) des reinen salzsauren o-Phenylendiamin und 11,5 gr (1 Mol.) Clemm'sches Dinitrochlorbenzol aufgelöst, dazu zirka 10 ccm wässriges Ammoniak zugegeben und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun, und schon während der Reaktion schied sich das Condensationsprodukt in roten tafelförmigen Krystallen aus. Nach halbstündigem Kochen war so viel Condensationsprodukt zur Abscheidung gekommen, dass die ganze Masse ins Stossen geriet. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Derselbe bestand aber durchaus nicht aus einheitlichen Krystallen, sondern es waren sehr deutlich zwei ganz verschiedene Krystalltypen von einander zu unterscheiden: Rubinrote Blätter und hellgelbe filzige Nadeln.

Erst vermutete ich, dass zwei verschiedene Condensationsprodukte vorliegen, eines von einem Molekül o-Phenylendiamin mit einem Molekül Dinitrochlorbenzol, und eines von einem Molekül der Base mit zwei Molekülen Dinitrochlorbenzol.

Beiderlei Krystalle sind aber in Salzsäure leicht löslich und beide krystallisieren aus Eisessig in nur einheitlichen gelben seidenglänzenden langen Nadeln, während die in Alkohol gelösten Krystalle zuerst als rote

Blättchen und dann als gelbe Nadeln sich ausscheiden. Es ist deshalb anzunehmen, dass die roten Krystalle Alkohol im Molekül enthalten, während die gelben alkoholfrei sind.

Zur Darstellung der Analysensubstanz wurde deshalb die Reinigung in Eisessig bevorzugt. Die erhaltenen gelben Nadeln schmelzen bei 150°.

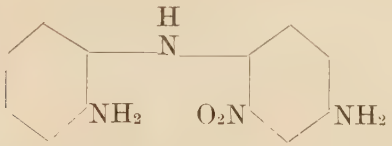
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz weist folgendes Resultat auf:

0,2471 gr Substanz gaben 45,2 ccm Stickstoff bei 16° und 731 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{12} H_{10} N_4 O_4$	
N = 20,44 %	20,88 %

Partielle Reduktion des Dinitroamido-diphenylamins.

Diamidonitrodiphenylamin.



Zur partiellen Reduktion des Dinitroamidodiphenylamins wurde die Methode mittels Schwefelammonium verwendet.

10 gr Dinitroamidodiphenylamin werden in 60 ccm Alkohol und 20 ccm Ammoniak suspendiert. In dieses Gemisch wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die überstehende Flüssigkeit färbt sich rot-braun. Lebhafte Wärmeentwicklung tritt ein und der ganze Nitrokörper geht in Lösung. Alsdann kann die Reaktion als vollendet betrachtet werden. Beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser fällt der Diamidonitrokörper in braunen filzigen Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und mit stark verdünntem Alkohol ausgewaschen.

Durch Lösen in Alkohol und Verdünnen der Lösung mit Wasser, wird der Körper umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 154°.

Die Analyse bestätigt die Formel $C_{12}H_{12}N_4O_2 = 244$

I 0,2273 gr Substanz gaben 0,4935 gr Kohlensäure und 0,1089 gr Wasser

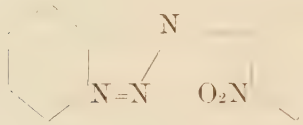
II 0,1825 gr Substanz gaben 37,2 ccm Stickstoff bei 22° und 744 mm Druck.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 59,02 %	59,17 %	—
H = 4,92 %	5,32 %	—
N = 22,95 %	—	23,19 %
O = 13,11 %	—	—

Die in obiger Formel angedeutete Stellung der neuen Amidogruppe ergiebt sich aus dem nun folgenden Derivat dieses Körpers.

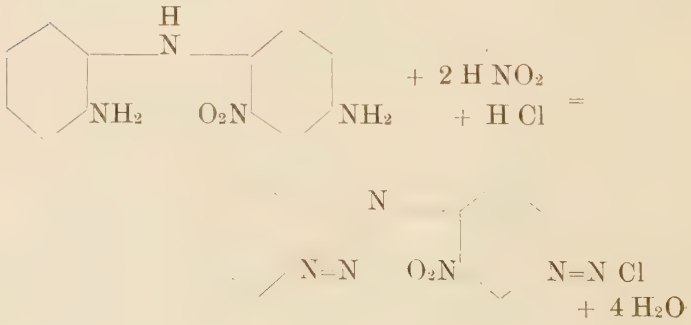
Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidonitrodiphenylamin.

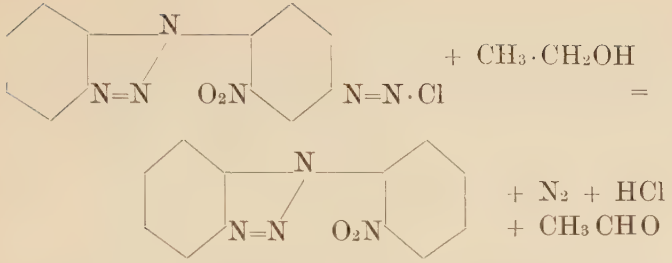
Nitroazimidodiphenylamin.



Diamidonitrodiphenylamin wird in conc. Salzsäure aufgelöst. In die Lösung wird die doppelt molekulare Menge Natriumnitrit eingetragen. Wird nun die ganze Diazolösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad längere Zeit erwärmt, so scheidet sich schon in der Wärme nach vorhergegangener lebhafter Stickstoff- und Aldehydentwicklung, das Nitroazimid in flockigen Krystallen aus. Nach völligem Erkalten der ganzen Masse ist die Ausscheidung an Nitroazimid eine vollständige.

Der Vorgang der Reaktion wird durch die Gleichungen veranschaulicht:





Mehrfaches umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol macht das Nitroazimid analysenfähig. Schmelzpunkt 162°.

Die Analyse bestätigte die Bruttoformel $C_{12}H_8N_4O_2 = 240$

I 0,2030 gr Substanz gaben 0,4513 gr Kohlensäure und 0,0625 gr Wasser

II 0,1937 gr Substanz gaben 40,0 ccm Stickstoff bei 21° und 738 mm Druck.

Berechnet	Gefunden	
	I	II
C = 60,00 %	59,66 %	—
H = 3,33 %	3,41 %	—
N = 23,33 %	—	23,39 %
O = 13,33 %	—	—

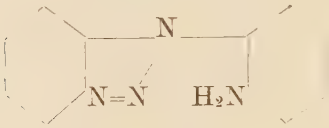
Was nun die Stellung der Nitrogruppe zum Bindestickstoff anbetrifft, so muss dieselbe, wie es in obiger Formel geschehen ist, orthoständig sein. Wäre die Nitrogruppe in Parastelle zum Bindestickstoff, so müsste dieses Nitroazimid identisch sein mit dem von Nietzki und Baur[1]) dargestellten; also einen Schmelzpunkt von 239° haben und aus Eisessig in goldglänzenden Krystallen sich ausscheiden. Dieses neue Nitroazimid aber zeigt einen Schmelzpunkt von 162° und krystallisiert aus Eisessig in kleinen weissen Nadeln.

Da nun die Nitrogruppe in Orthostelle steht, so muss bei der partiellen Reduktion des Condensationsproduktes auch die Orthonitrogruppe erhalten geblieben sein. Folglich ist durch Schwefelammonium die Paranitrogruppe des Dinitroamidodiphenylamins zur Amidogruppe reduciert worden.

[1]) Inaug.-Diss. v. Otto Baur. Bonn 1895.

Reduktion des Nitroazimidodiphenylamins.

Amidoazimidodiphenylamin.



Zur Reduktion werden 10 gr Nitroazimidodiphenylamin in 60 ccm conc. Salzsäure suspendiert und 30 gr Zinnchlorür, sowie 10 gr metallisches Zinn hinzugeführt. Zur Einleitung der Reaktion wird auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Alsdann geht die Reduktion ohne weitere Wärmezufuhr von selbst von statten. Schon vor beendigter Reaktion scheidet sich salzsaures Amidoazimid aus, erkenntlich an dem Fettglanz und an dem blättrigen Habitus seiner Krystalle. In Zeit von ca. 5 Minuten ist die Reduktion vollendet. Nach Erkalten wird das ausgeschiedene salzsaure Salz von der Mutterlauge getrennt, in Wasser gelöst und die Lösung unter Eiskühlung in Ammoniak eingetragen zur Abscheidung der Base. Dieselbe fiel in weissen Nadeln aus.

Aus verdünntem Alkohol wurde der Körper umkrystallisiert. Er zeigt einen Schmelzpunkt von 158°.

Die Analyse bestätigt obige Formel:

I 0,1972 gr Substanz gaben 0,4946 gr Kohlensäure und 0,0873 gr Wasser

II 0,2626 gr Substanz gaben 61,6 ccm Stickstoff bei 16° und 729 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12}H_{10}N_4 = 210$	I	II
C = 68,57 %	68,30 %	—
H = 4,76 %	4,92 %	—
N = 26,67 %	—	26,69 %

Zum Vergleich sei noch erwähnt, dass das Amidoazimidodiphenylamin von Baur[1]) seinen Schmelzpunkt bei 134,5° hat, während das vorliegende Amidoazimidodiphenylamin bei 158° schmilzt.

Aus dem besprochenen Amidoazimidodiphenylamin hoffte ich zum einfachsten Diazoazammonium zu gelangen. Es läge dabei eine ganz analoge Ringbildung zwischen der Diazogruppe und dem Brückenstickstoff vor wie bei der Bildung des Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyds.

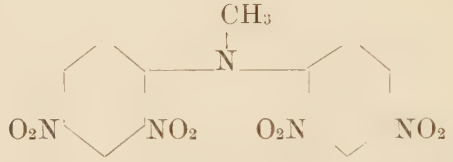
Ich unterwarf deshalb das Amidoazimidodiphenylamin der Behandlung mit salpetriger Säure. Dabei scheidet ein schwerlöslicher Körper aus. Derselbe ist jedoch nicht das vermutete Azammonium, sondern ein gewöhnlicher Diazokörper, der mit β-Naphtol einen roten Farbstoff bildet.

---

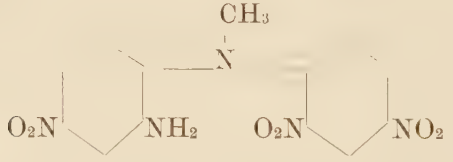
[1]) Otto Baur, Inaug.-Dissertation, Bonn 1895.

Zusammenstellung der Resultate.

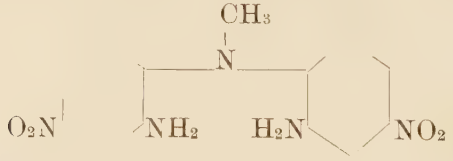
1. Durch Nitrieren von Dinitromethyldiphenylamin in Eisessig erhält man ein Tetranitromethyldiphenylamin von der Constitution:



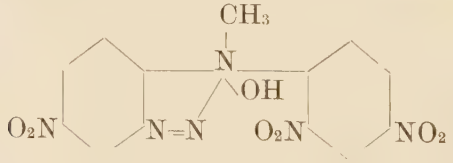
2. Durch partielle Reduktion mittels eines schwachen Schwefelwasserstoffstroms entsteht aus dem Tetranitromethyldiphenylamin das Monamidotrinitromethyldiphenylamin:



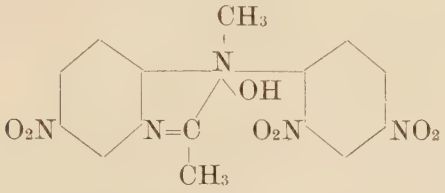
3. Durch partielle Reduktion mit lebhaftem Schwefelwasserstoffstrom entsteht aus jenem Tetranitrokörper das Diamidodinitromethyldiphenylamin:



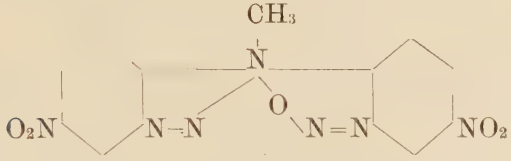
4. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf das Monamidotrinitromethyldiphenylamin entsteht das Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd:



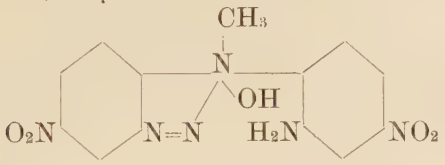
5. Bei Erhitzen des Monamidotrinitromethyldiphenylamins mit Essigsäureanhydrid und durch darauffolgendes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, entsteht eine Äthenylbase:



6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Diamidodinitromethyldiphenylamin entsteht eine Diazoazammoniumverbindung von der Formel:

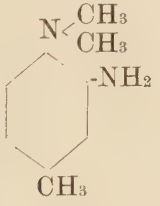


7. Bei der partiellen Reduktion des Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyds entsteht das Amidodinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd:

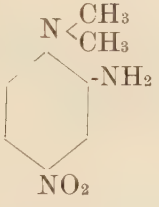


8. Durch salpetrige Säure entsteht aus dem Amidodinitrodiphenylmethylazammoniumhydroxyd dieselbe Diazoazammoniumverbindung wie unter Nr. 6.

9.

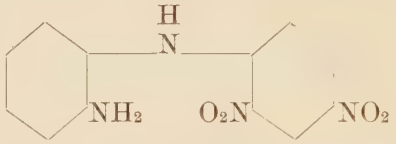


und

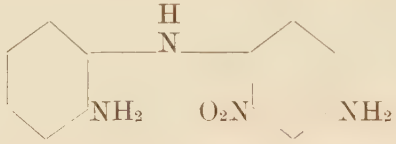


vermögen mit salpetriger Säure keine Azammoniumverbindungen zu bilden.

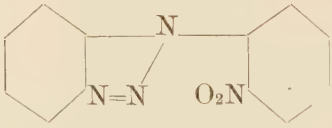
10. Ein Molekül o-Phenylendiamin condensiert sich mit einem Molekül Dinitrochlorbenzol zu Amidodinitrodiphenylamin



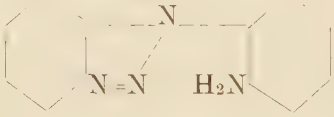
11. Schwefelammonium reduciert im Amidodinitrodiphenylamin die in Parastelle zum Brückenstickstoff stehende Nitrogruppe. Es entsteht:



12. Diamidonitrodiphenylamin ergiebt beim Diazotieren und Kochen mit Alkohol ein Nitroazimidodiphenylamin:



13. Durch Reduktion dieses Nitroazimids entsteht das Amidoazimid:



14. Aus dem Amidoazimidodiphenylamin entsteht durch Behandlung mit salpetriger Säure kein Diazoazammoniumkörper.